

## Organic el device

**Publication number:** CN1289525 (A)

**Publication date:** 2001-03-28

**Inventor(s):** MICHIO ARAI [JP]; OSAMU ONITSUKA [JP]

**Applicant(s):** TDK CORP [JP]

**Classification:**

- **international:** *H01L51/50; H01L51/52; H05B33/12; H05B33/22; H01L51/50; H05B33/12; H05B33/22;* (IPC1-7): H05B33/22; H05B33/14; H05B33/26


- **European:** H01L51/50J; H01L51/50J2


**Application number:** CN19998002371 19990625


**Priority number(s):** JP19980350762 19981125


**Also published as:**

 CN1292497 (C)

 EP1061778 (A1)

 EP1061778 (A4)

 US6404126 (B1)

 TW439393 (B)

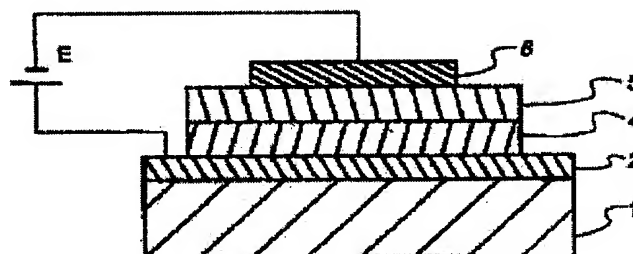
more >>

Abstract not available for CN 1289525 (A)

Abstract of corresponding document: **EP 1061778 (A1)**

An object of the present invention is to provide an organic EL device capable of utilizing the advantages of both organic and inorganic materials and having a high efficiency, long lifetime, and low cost. The object is attained by an organic EL device comprising a substrate, a hole injecting electrode and an electron injecting electrode formed on the substrate, and an organic material-containing organic layer between the electrodes, the organic layer including a light emitting layer containing a conjugated polymer, the device further comprising an inorganic electron injecting and transporting layer between the light emitting layer and the electron injecting electrode, the inorganic electron injecting and transporting layer comprising at least one oxide selected from lithium oxide, rubidium oxide, potassium oxide, sodium oxide, and cesium oxide as a first component,; at least one oxide selected from strontium oxide, magnesium oxide, and calcium oxide as a second component, and silicon oxide and/or germanium oxide as a third component. The device may further have an inorganic hole injecting layer between the light emitting layer and the hole injecting electrode, the inorganic hole injecting layer comprising silicon oxide and/or germanium oxide as a main component, the main component having an average composition represented by the formula:  $(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{O}_y$  wherein  $0 \leq x \leq 1$  and  $1.7 \leq y \leq 1.99$ , as analyzed by Rutherford back-scattering.

**FIG. 1**



[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

H05B 33/22

H05B 33/26 H05B 33/14

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99802371. X

[43] 公开日 2001 年 3 月 28 日

[11] 公开号 CN 1289525A

[22] 申请日 1999. 6. 25 [21] 申请号 99802371. X

[30] 优先权

[32] 1998. 11. 25 [33] JP [31] 350762/1998

[86] 国际申请 PCT/JP99/03391 1999. 6. 25

[87] 国际公布 WO00/32014 日 2000. 6. 2

[85] 进入国家阶段日期 2000. 7. 24

[71] 申请人 TDK 株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 荒井三千男

鬼冢理

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事  
务所

代理人 陶永良

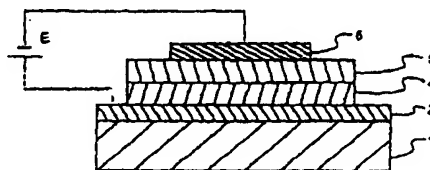
D2

权利要求书 1 页 说明书 33 页 附图页数 2 页

[54] 发明名称 有机场致发光器件

[57] 摘要

本发明目的是提供一种同时兼有有机材料和无机材料两者优点的、并具有效率高、使用寿命长和成本低特点的有机 EL 器件。该目的是通过制成具有下述叠层结构的有机 EL 器件而达到的：该器件包括基体、成形在基体上的空穴注入电极和电子注入电极以及配置在两电极间的含有机材料的有机层，该有机层包括含共轭聚合物的发光层，该器件还包括配置在发光层与电子注入电极之间的无机电子注入输运层，该无机电子注入输入层包含至少一种选自氧化铟、氧化铷、氧化钾、氧化钠和氧化铯的氧化物的第一组分，至少一种选自氧化铟、氧化铷和氧化钙的氧化物的第二组分和氧化硅和/或氧化锗的第三组分。该器件在发光层与空穴注入电极间还可配置无机空穴注入层，该无机空穴注入层包含氧化硅和/或氧化锗的主要组分，根据 Rutherford 反向散射分析得到该主要组分的平均组成的表示式为： $(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{O}_y$ ，其中  $0 \leq x \leq 1, 1.7 \leq y \leq 1.99$ 。



ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版



## 权 利 要 求 书

1. 一种有机场致发光器件, 该器件包含基体、成形在该基体上的空穴注入电极和电子注入电极以及配置在两电极之间的含有机材料的有机层,

所述有机层包括具有共轭聚合物的发光层,

所述器件还包括配置在所述发光层与所述电子注入电极之间的无机绝缘性电子注入输运层,

所述无机绝缘性电子注入输运层包含:

至少一种选自氧化锂、氧化铷、氧化钾、氧化钠和氧化铯的氧化物的第一组分,

至少一种选自氧化铟、氧化镁和氧化钙的氧化物的第二组分, 以及氧化硅、氧化锗或氧化硅与氧化锗的混合物的第三组分.

2. 权利要求 1 的有机场致发光器件, 其中所述无机绝缘性电子注入输运层含 5—95(摩尔)%第一组分、5—95(摩尔)%第二组分和 5—95(摩尔)%第三组分(以各组分总量计).

3. 权利要求 1 或 2 的有机场致发光器件, 其中所述无机绝缘性电子注入输运层的厚度为 0.1—2 纳米.

4. 权利要求 1—3 中任一项的有机场致发光器件, 其中所述电子注入电极是由选自 Al、Ag、In、Ti、Cu、Au、Mo、W、Pt、Pd 和 Ni 的至少一种金属元素构成的.

5. 权利要求 1—4 中任一项有机场致发光器件, 还包括配置在所述发光层与所述空穴注入电极之间的无机绝缘性空穴注入输运层,

所述无机绝缘性空穴注入输运层包含氧化硅或氧化锗或氧化硅与氧化锗的混合物的主要组分,

该主要组分根据 Rutherford 反向散射分析得到的平均组成的表示式为:  $(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)_y\text{O}_z$ , 其中  $0 \leq x \leq 1$ ,  $1.7 \leq y \leq 1.99$ .

6. 权利要求 5 的有机场致发光器件, 其中所述无机绝缘性空穴注入输运层的厚度为 0.1—3 纳米.

## 有机场致发光器件

### 技术领域

本发明涉及有机场致发光(EL)器件,更具体地说,本发明涉及用于在电场作用下能使有机化合物薄膜发光的一类器件中的无机/有机结构。

### 背景技术

由于有机 EL 器件能成形在大面积玻璃上,因而,对有机 EL 器件在显示器方面的应用已进行了大量的研究开发。一般来说,有机 EL 器件的基本结构包括玻璃基体、锡掺杂的氧化铟(ITO)等透明电极、有机胺化合物空穴输运层、由具有电子导电性和强发光性的有机发光材料如羟基喹啉铝配合物( $\text{Alq}_3$ )构成的发光层以及具有低逸出功的金属电极如 MgAg, 其中各层是按所述顺序叠合在基体上的。

至今,在已报导的这类器件结构中,空穴注入电极与电子注入电极之间是夹有一层或多层有机化合物层的,常见的有机化合物层有两层结构或三层结构。

对于两层结构来说,可以有两种情况,一种结构是在空穴注入电极与电子注入电极之间形成有空穴输运层和发光层;另一种结构是在空穴注入电极与电子注入电极之间形成有发光层和电子输运层。对于三层结构来说,在空穴注入电极与电子注入电极之间形成有空穴输运层、发光层和电子输运层。此外,由一层起全部作用的单层结构也是众所周知的,这种结构也是由聚合物或混合物系统构成的。

图 3 和图 4 图示了有机 EL 器件的典型结构。

在图 3 中,在基体 11 上面,空穴注入电极 12 与电子注入电极 13 之间形成有空穴输运层 14 和发光层 15,这两层都是有机化合物制成的。在这种结构中,发光层 15 同时也起电子输运层的作用。

在图 4 中,在基体 11 上面,空穴注入电极 12 和电子注入电极 13

之间形成有空穴输运层 14、发光层 15 和电子输运层 16，这三层都是有机化合物制成的。

对这些有机 EL 器件来说，都存在可靠性问题，更具体地说，从原理上讲有机 EL 器件需有空穴注入电极和电子注入电极以及能有效地从两电极间分别注入、输运空穴和电子的有机层。然而，形成有机层的有机材料存在制造过程中易受损坏，与电极的亲合性又低的问题；另一个问题是，与发光二极管(LED)和激光二极管(LD)相比，有机薄膜的老化要快得多。

EL 器件是在电场作用下发光的，构成这种 EL 器件的半导体层的作用在于从一对电极注入半导体层的电子-空穴对能在层内发生辐射复合。例证性器件是由 GaP 和类似的第 III 族-第 V 族半导体制造的发二极管(LED)，虽然这些器件的效能良好并已获得广泛的应用，但它们的体积很小，因而不仅难以应用于大面积显示，而且也是不经济的。已知有几类材料可适用作大面积显示的替代品，在一些无机半导体中，ZnS 是最适用的。然而，ZnS 系统存在包括缺乏可靠性在内的某些严重缺点。与 ZnS 有关的一种例证性机理认为：在强电场作用下，一类载流子通过半导体而加速，因而会使经辐射发光而弛豫的半导体产生局部激发。

大家都知道，诸如蒽、芘和蒹的简单芳族分子是呈场致发光性的。

就实际应用来说，这些有机材料不仅象 ZnS 那样存在缺乏可靠性的问题，而且还存在有机层难以与电流注入电极层相连接的问题。

升华法淀积有机材料技术存在淀积层软、易于发生再结晶的问题。

适当改性的芳族化合物以 Langmuir-Blodgett 真空镀膜技术所形成的镀膜存在膜质量差、活性物质浓度低以及制造成本高的缺点。

美国专利 USP3621321 公开了一种采用蒽的 EL 器件，这种器件存在电能消耗高和发光强度低的问题。

美国专利 USP4672265 公开了另一种改进的器件，它是一种包括两层结构发光层的 EL 器件。

然而，用于该两层结构的材料仍是有上述问题的有机材料。

日本专利公开公报特开平 10-92576 公开了一种包含由至少一种共轭聚合物构成的薄而致密的聚合物膜半导体层，与半导体层的第一表面相接的第一接触层以及与半导体层的第二表面相接的第二接触层的场致发光器件，该半导体层聚合物膜具有足够低的外部电荷载流子浓度，当向半导体层两端的第一接触层与第二接触层之间施加电场，并使第二接触层的电势相对于第一接触层为正时，电荷载流子就会被注入半导体层中而使半导体层发光。

共轭聚合物本身是众所周知的，例如，欧洲专利申请 0294061 公开了共轭聚合物在光学调制器方面的应用。聚乙炔已用作第一与第二电极间的调制结构中的活性层，在一个电极与活性层之间必须配置绝缘层，以便在活性层形成一个产生光学调制效应的空间电荷区。但是，空间电荷区的存在，会阻碍能通过衰减而发光的电子—空穴对的形成。因此，这类结构没有场致发光效应。总之，根据欧洲专利申请 0294061，由于需要破坏光学调制效应，因而开发场致发光是完全没有希望的。

一般认为，可利用有机材料和无机半导体材料两者的优点来解决这些问题。具体地说，就是以无机 p 型半导体代替有机空穴输运层来获得有机/无机半导体结。在日本专利 2636341、特开平 2-139893、2-207488 和 6-119973 中已经公开了此类研究。然而，要设计出发光特性和器件可靠性方面超过常规有机 EL 器件的 EL 器件是很困难的。

#### 本发明概述

本发明的一个目的是提供一种同时兼有有机材料和无机材料两者优点的，并具有效率高、使用寿命长和成本低特点的有机 EL 器件。

本发明的这个和其它目的是通过如下设计而达到的。

(1) 一种有机场致发光器件，该器件包含基体、成形在该基体上的空穴注入电极和电子注入电极以及配置在两电极间的含有机材料的有机层，

有机层包括具有共轭聚合物的发光层，

该器件还包含配置在发光层与电子注入电极之间的无机绝缘性电子注入输运层,

无机绝缘性电子注入输运层包含:

至少一种选自氧化锂、氧化铷、氧化钾、氧化钠和氧化铯的氧化物的第一组分,

至少一种选自氧化铟、氧化镁和氧化钙的氧化物的第二组分, 以及

氧化硅和/或氧化锗的第三组分。

(2) 上述有机场致发光器件(1)中, 无机绝缘性电子注入输运层含 5—95(摩尔)%第一组分, 5—95(摩尔)%第二组分和 5—95(摩尔)%第三组分(以各组分总量计)。

(3) 上述(1)或(2)的有机场致发光器件中, 无机绝缘性电子注入输运层的厚度为 0.1—2 纳米。

(4) 上述(1)~(3)中任一项的有机场致发光器件中, 电子注入电极是由选自铝、银、铜、钛、钨、金、钼、钨、铂、钨和镍的至少一种或两种以上金属元素构成的。

(5) 上述(1)~(4)中任一项的有机场致发光器件, 还包含配置在发光层与空穴注入层之间的无机绝缘性空穴注入输运层,

无机绝缘性空穴注入层以氧化硅和/或氧化锗为主要组分,

该主要组分根据 Rutherford 反向散射分析得到的平均组成的表达式为:  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_y$ , 其中  $x$  为 0—1,  $y$  为 1.7—1.99。

(6) 上述(5)的有机场致发光器件中, 无机绝缘性空穴注入输运层的厚度为 0.1—3 纳米。

#### 作用

在本发明的有机 EL 器件中, 优选用于发光层的共轭聚合物是聚(对亚苯基亚乙烯基), 优选聚合物薄膜具有大致 10 纳米—5 微米的厚度, 共轭聚合物的半导体带隙优选为 1 电子伏特—3.5 电子伏特。聚合物薄膜场致发光区内共轭聚合物的比例要足以达到突增界限值, 以保证电荷在薄膜中的共轭聚合物内迁移, 这是优选的。

共轭聚合物是一种沿聚合物主骨架具有非定域 $\pi$ 电子系统的聚合物，该非定域 $\pi$ 电子系统既能使聚合物具有半导体性能，还能携带沿聚合物主骨架有高迁移性的正电荷和负电荷载流子。

关于这类聚合物，例如 R. H. Friend 已在分子电子学杂志，*Journal of Molecular Electronics*, 4 (1988), January-March, No. 1, pp. 37—66, 中对它们进行了讨论。

在有机 EL 器件中，空穴注入电极和空穴注入层的作用是向聚合物薄膜注入正电荷载流子，而电子注入电极和电子注入层的作用是向聚合物薄膜注入负电荷载流子。这些电荷载流子复合发生辐射衰减形成电荷对。为此，优选的空穴和电子注入电极应分别选择具有高逸出功和低逸出功的材料。

为了获得所要求的场致发光效应，优选的聚合物薄膜应是基本上不存在非发光复合中心这类缺陷的，因为这种缺陷会阻碍场致发光。

除了电荷注入材料外，至少需形成一层无机绝缘性空穴注入输运层或电子注入输运层，用以控制注入场致发光层中电子与空穴的比例，以保证电荷离开电荷注入材料与电荷注入输运层的接触面时发生辐射衰减。

共轭聚合物膜优选是由单一的共轭共聚物或是由包含共轭聚合物链段的单一共聚物所构成的；或者是，共轭聚合物膜也可由共轭聚合物或共聚物与另一种适用的聚合物的混合物所构成。

聚合膜其它优选的特征如下：(i) 聚合物暴露在氧气、湿度和高温下是稳定的，(ii) 聚合物膜对其下层具有良好的粘合性，能抑制因温度升高和受压而发生龟裂，并耐收缩、膨胀、再结晶或其它的形态变化，(iii) 聚合物膜例如基于其高结晶度和高熔点，对于离子/原子迁移过程是可回复的。

#### 附图的简要说明

图 1 是根据本发明第一实施方案的有机 EL 器件结构的横截面示意图。

图 2 是根据本发明第二实施方案的有机 EL 器件结构的横截面示意



图.

图 3 是先有技术有机 EL 器件结构的横截面示意图。

图 4 是另一种先有技术有机 EL 器件结构的横截面示意图。

#### 优选实施方案的说明

本发明的有机 EL 器件包含一对空穴注入电极和电子注入电极以及配置于两电极间至少参与发光作用的有机层，该有机层包括含共轭聚合物的发光层。该器件还包含配置在发光层与电子注入电极间的无机绝缘性电子注入输运层。

当与下述无机电子注入输运层组合时，由于具有低的逸出功，负电极不需电子注入能力，因此不必对负电极材料加以特别的限制，常规金属都可采用，考虑到导电率和易加工性尤其是选自 Al、Ag、In、Ti、Cu、Au、Mo、W、Pt、Pd 和 Ni 的一种或多种金属元素，Al 和 Ag 是特别优选的。

负电极薄膜要有足够的厚度以向无机电子注入输运层提供电子，例如，为至少 50 纳米，优选为至少 100 纳米。虽然对厚度的上限没有特别限制，但薄膜的厚度通常为约 50—约 500 纳米。

在本发明的有机 EL 器件中，当与下述无机绝缘性电子注入输运层组合时，负电极最好采用上述金属，但根据需要也可采用下列材料，例证性材料有：单体金属元素如 K、Li、Na、Mg、La、Ce、Ca、Sr、Ba、Sn、Zn 和 Zr，以及为提高稳定性由这些元素中两种或三种元素组成的二元或三元合金，如 Ag-Mg (Ag:0.1—50(原子)%)、Al-Li (Li:0.01—14(原子)%)、In-Mg (Mg:50—80(原子)%和 Al-Ca (Ca:0.01—20(原子)%).

上述电子注入电极薄膜要有足够的厚度以起电子注入作用，例如，为至少 0.1 纳米，优选为至少 0.5 纳米，更优选为至少 1 纳米。虽然对厚度的上限没有特别的限制，但薄膜厚度通常为约 1—约 500 纳米。对于电子注入电极，根据需要还可设辅助电极即保护电极。

辅助电极要有足够的厚度以保证能有效地注入电子和阻止水分、氧气或有机溶剂的进入，例如，优选为至少 50 纳米，更优选为至少

100 纳米，更优选为 100—500 纳米。辅助电极层过薄，不仅会起不到应有的作用和降低覆盖能力，而且还会使之与端电极连接不良；而辅助电极过厚，又会在辅助电极层产生较大的应力，因而加速暗点 (dark spot) 的增大。

对于辅助电极来说，要根据与之组合的电子注入电极的材料来选择合适的电极材料；例如，当以电子注入效率为主要重视因素时，可选用低电阻率金属如铝；当密封性能是主要因素时，可选用如 TiN 等的金属化合物。

电子注入电极和与之相组合的辅助电极的总厚度通常为约 50—约 500 纳米，但对厚度并没有特别的限制。

空穴注入电极优选是由能有效地将空穴注入空穴注入层的材料，更优选是由逸出功为 4.5—5.5 电子伏特的材料制成的。作为例证，锡掺杂的氧化铟 (ITO)、锌掺杂的氧化铟 (IZO)、氧化铟 ( $\text{In}_2\text{O}_3$ )、氧化锡 ( $\text{SnO}_2$ ) 或氧化锌 ( $\text{ZnO}$ ) 基材料是优选的。这些氧化物可能与它们的化学计量关系式稍有不同。 $\text{In}_2\text{O}_3$  中  $\text{SnO}_2$  的适宜掺入比为约 1—20%，更优选约 5—12 (重量) %，对 IZO 来说， $\text{In}_2\text{O}_3$  中  $\text{ZnO}$  的适宜掺入比为约 12—32 (重量) %。

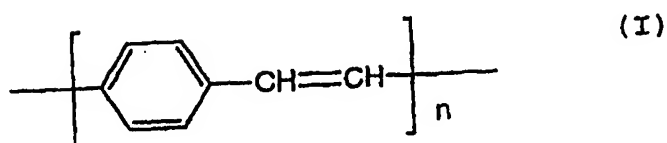
空穴注入电极可通过添加氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ ) 来调整逸出功，当向 ITO 添加氧化硅时，氧化硅的优选添加量为约 ITO 的 0.5—10 (摩尔) %。氧化硅的掺杂可提高 ITO 的逸出功。

光出射一侧的电极对通常的 400—700 纳米波长光发射区，尤其是对每一光发射波长的光透射率优选为至少 80%，特别优选为至少 90%。如果电极的透射率较低，则由发光层发射的光通过电极时会衰减，因此就不能产生作为发光器件所需的发光亮度。

优选的电极厚度为 50—500 纳米，特别是 50—300 纳米。虽然对电极厚度的上限没有特别的限制，但电极太厚会使透射率下降又有电极剥落的可能，而电极太薄又会影响电极充分发挥作用，而且在制作时膜强度也太低。

发光层包含共轭聚合物。用于发光层的优选共轭聚合物是聚 (对亚

苯基亚乙烯基), 简称为 PPV, 其化学式 (I) 如下:

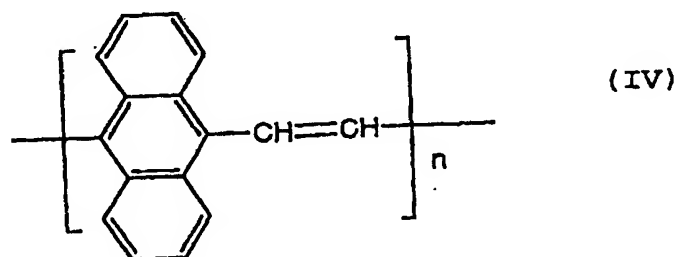
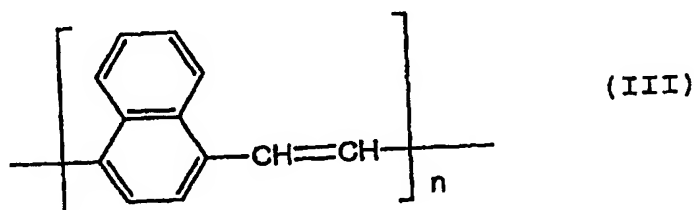
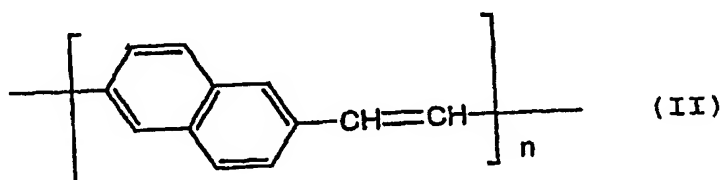


式中亚苯基环可根据需要具有一个或多个分别选自烷基(优选甲基)、烷氧基(优选甲氧基或乙氧基)、卤素(优选氯或溴)及硝基的取代基。

由聚(对亚苯基亚乙烯基)衍生的其它共轭聚合物也适宜作本文的共轭聚合物。

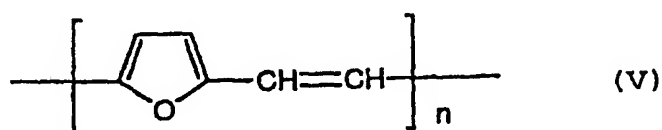
这类衍生物的典型实例如下:

(i) 由式 (II) — (IV) 结构所示的聚合物: 它们是由稠环(如萘环或蒽环)代替式 (I) 的亚苯基环而得到的聚合物。



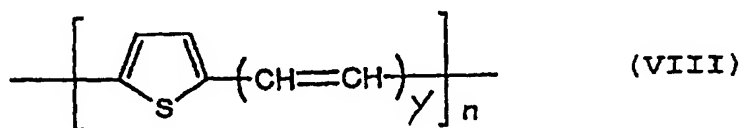
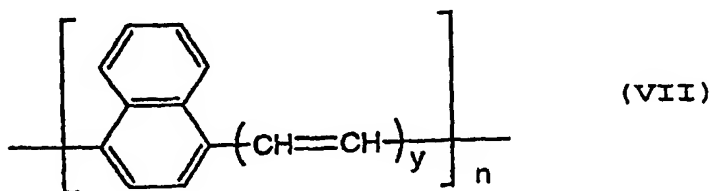
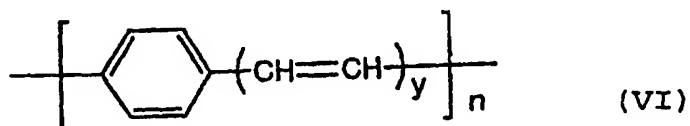
这些多环系统也可有一个或多个如上述亚苯基环中所述的取代基。

(ii) 由式(V)结构所示的聚合物：它们是杂环(如呋喃环)代替亚苯基环而得到的聚合物。



呋喃环也可有一个或多个如上述亚苯基环中所述的取代基。

(iii) 由式(VI)–(VIII)结构所示的聚合物：它们是由增加了分别连接在如(i)或(ii)中所示的亚苯基环或其它环上的亚乙烯基个数而得到的聚合物。



上述结构式中,  $y$  等于 2、3、4、5、或 7, 通常,  $n$  是约 3—约 10000.

这些环也可有一个或多个如上述亚苯基环中所述的取代基.

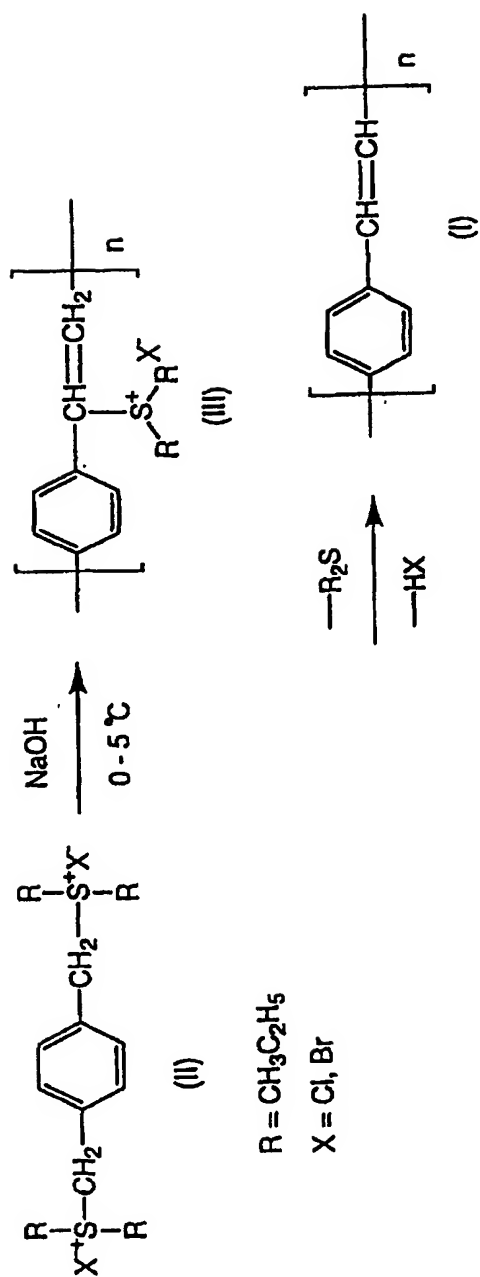
这些不同的 PPV 衍生物具有不同的半导体能隙, 因此, 通过适当地选择和混合具有不同半导体能隙的 PPV, 可得到能发射整个可见光谱区域内各种波长光的 EL 器件

可通过对可溶液加工或熔融加工的聚合物“前体”进行化学处理和/或热处理来制成共轭聚合物膜. 该聚合物前体还可经提纯或预处理成所需形状, 之后通过消除反应转变成共轭聚合物.

可采用适当的铕前体以类似的方法在有机 EL 结构上形成上述各种 PPV 衍生物膜.

采用在有机溶剂中溶解度比铕盐前体(II)更高的聚合物前体有时是有利的, 以亲水性低的基团和烷氧基基团(通常为甲氧基)或吡啶鎓基团代替前体中铕部分能提高前体在有机溶剂中的溶解度.

通常, 采用以下述反应流程图为基础的方法, 可将聚(亚苯基亚乙烯基)膜成形在已形成有电极和根据需要配置的空穴注入层、电子注入层等的基体上.



在水溶液、水/乙醇混合物或甲醇中，铈盐单体(II)转变成聚合物前体(III)，该预聚合物(III)的溶液可通过常用于半导体工业中光致抗蚀剂加工的常规旋涂技术而涂布在基体上。另外，也可通过流延、浸涂、刮涂、辊涂及其它技术来形成涂层。由此得到的聚合物前体(III)膜一般可通过加热至 200—350℃ 而转变成聚(亚苯基亚乙烯基)(I)。

关于单体(II)的化学合成、单体(II)聚合成前体(III)和前体(III)热转变成 PPV(I)所需的条件，可参看文献，例如，D.D.C. Bradley, 物理学杂志 D(应用物理学)J. Phys. D (Applied Physics), 20, 1389 (1987)和 J.D. Stenger Smith, R.W. Lenz 和 G. Wegner, 聚合物 Polymer, 30, 1048 (1989)。

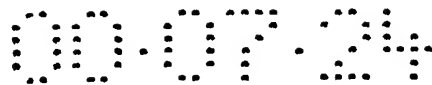
聚(亚苯基亚乙烯基)膜优选的厚度为 0.1 纳米—10 微米，更优选为 0.5 纳米—1 微米，最优选为 10—500 纳米。该 PPV 膜只有极少的针孔，PPV 膜的半导体能隙为约 2.5 电子伏特(500 纳米)，PPV 膜是坚韧的、在室温下对氧基本上是惰性的，在高于 300℃ 温度下对除空气外的气体是稳定的。

可通过调整聚合物前体中离去基团而保证消除反应进程为不会形成其它中间结构的单一反应，来提高材料前体分子的有序化。因此，例如正-二烷基铈成分可用四氢噻吩锍成分代替，后者作为单一的消除基团被消除，不会象二烷基硫醚那样分解成烷基硫醇。用在本文所述实施例中的聚合物前体包括作为二烷基铈中成分的二甲基硫醚和四 tryebro 噻吩(tetratryebrothiophene)，这些前体形成的 PPV 膜适用于有机 EL 器件。

此外，形成共轭聚合物膜的优选材料是聚(亚苯基)。

该聚合物材料可由 5, 6-二羟基环己-1, 3-二烯经生物化学方法合成的衍生物为原料来制备，采用自由基引发剂，可将这些衍生物聚合成可溶于单一溶剂中的聚合物前体。聚(亚苯基)的制备方法在 J. Chem. Comm. (Ballard 等)954(1983)中已有说明。

该聚合物前体溶液可用旋涂法涂布在基体上形成薄膜，然后通过



热处理，一般在 140—240℃ 的热处理使聚合物前体转变成共轭聚(亚苯基)。

对于形成亚苯基共聚物来说，可采用乙烯基单体或二烯单体以类似方法实施共聚合作用。

其它优选的能用来形成共轭聚合物膜的材料包括那些因主共轭链上连接有大侧链基团，或者是共轭聚合物与一个或多个非共轭成分的共聚物结构，因而它们本身是可溶液加工或熔融加工的共轭聚合物。前者共轭聚合物的实例如下：

(a) 聚(4, 4'-二亚苯基二苯基亚乙烯基)，简称为 PDPV，是亚芳基亚乙烯基聚合物，其中亚乙烯基部分的两个碳原子是有苯环取代的。因为该聚合物溶于普通有机溶剂中，所以能由该聚合物形成薄膜。

(b) 聚(1, 4-亚苯基-1-苯基亚乙烯基)和聚(1, 4-亚苯基二苯基亚乙烯基)，与 PPV 类似，它们的一个或两个亚乙烯基部分中一个碳或多个碳原子是有苯基基团取代的。这些聚合物能溶于有机溶剂中并能以流延法或旋涂法形成薄膜。

(c) 聚(3-烷基噻吩)聚合物(其中烷基任选自丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、癸基、十一烷基、十二烷基等)，根据其烷基长度顺序(烷基为辛基或链长比辛基长的烷基)可分别以在普通有机溶剂中进行溶液加工或者熔融加工。

(d) 聚(3-烷基吡咯)聚合物，预期是与聚(3-烷基噻吩)相类似的聚合物。

(e) 聚(2, 5-二烷氧基-对-亚苯基亚乙烯基)聚合物，其中烷基链长于丁基，该聚合物是可溶液加工的。

(f) 聚(苯基乙炔)聚合物，是聚乙炔的衍生物，其中主链上氢原子为苯基取代，这种取代使聚合物变成可溶的。

为了使聚合物具有必要的加工性和容易在基体(其上有电极和必要的功能性薄膜)上形成均匀的薄膜，有时候适于采用共轭聚合物与另一种聚合物的共混物。

当上述这种共聚物或聚合物共混物用于成形共轭聚合物膜时，拥



有这种共轭聚合物膜的 EL 器件中的活性区域必须含有等于或高于共聚物或聚合物共混物的渗滤 (percolation) 阈值的共轭聚合物活性区域。

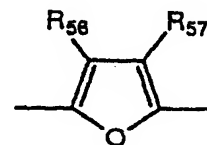
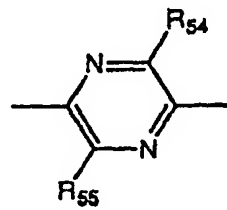
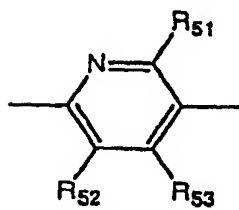
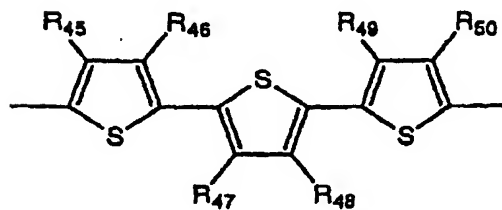
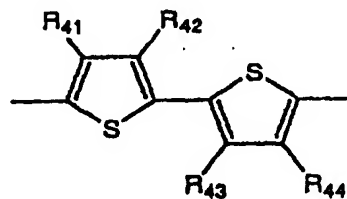
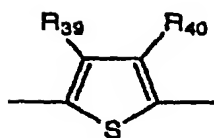
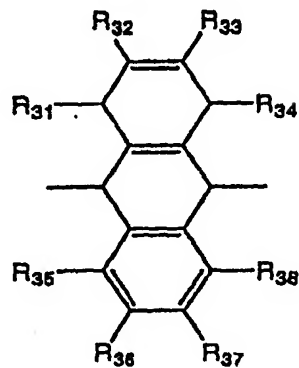
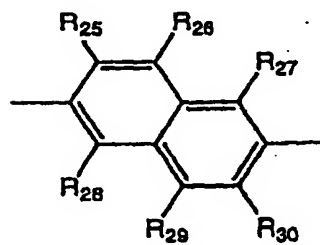
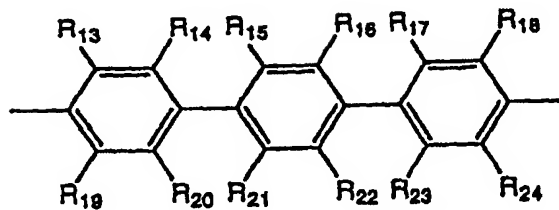
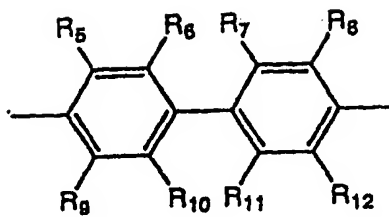
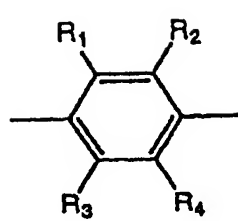
发光层是一种具有不同带隙和/或多种电荷种类的聚合物层复合层, 这种发光层可使从空穴/电子注入层注入到发光层或发光层特定区域的电子电荷达到集中的要求。该复合层可通过连续淀积聚合物层来形成。当各种膜通过旋涂或刮涂而涂布在前体形态的共轭聚合物上时, 基于前体转变成共轭聚合物的步骤而使涂膜成为不溶性膜, 随后的各涂层可用同样方法涂敷而不会溶解上步涂敷的膜。

此外, 也可采用下述不需热聚合步骤的聚合物作为发光层中的共轭聚合物。

适用的共轭聚合物是可溶于溶剂中、数均分子量为  $10^3-10^7$ 、具有连续共轭结构、有至少两种不同类型的重复单元、每一重复单元含至少一个共轭键的, 并能形成吸收光谱峰波长与荧光光谱峰波长之间差值至少为 120 纳米的这样一种薄膜的共轭聚合物。更优选的, 在分别形成的均聚物中, 光吸收边能量最低的重复单元在共轭聚合物中含 0.01-40 (摩尔) %。值得指出的是, 数均分子量是通过以氯仿为溶剂的凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定、并根据聚苯乙烯标准算得的。

从提供具有高荧光量子产率的共轭聚合物荧光材料来看, 优选的共轭高分子荧光材料是包含由下式 (1) - (3) 表示的重复结构单元的共轭聚合物, 更优选的是由下式 (4) 和 (5) 表示的、具有亚乙烯基与芳基或杂环基团交替连接的重复结构的共轭聚合物。

用于本文中优选的共轭聚合物重复单元是如下所示的二价芳族化合物基团或其衍生基团和杂环化合物基团或其衍生基团,

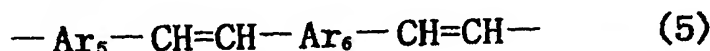
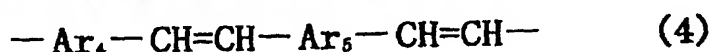


式中  $R_1-R_{57}$  各自分别为氢、1—20 个碳原子的烷基、烷氧基和烷硫代基团，6—18 个碳原子的芳基和芳氧基团或 4—14 个碳原子的杂环化合物基团。

例证性实例是如下 (1) — (5) 中所示的二价芳族化合物基团或其衍生基团与亚乙烯基基团相连接的重复单元，以及二价杂环化合物基团与亚乙烯基基相连接的重复单元：



式中  $\text{Ar}_1$ 、 $\text{Ar}_2$  和  $\text{Ar}_3$  是互不相同的、每个以共轭键连接到亚乙烯基团上的亚芳基基团或二价杂环化合物基团，并且  $\text{Ar}_1$ 、 $\text{Ar}_2$  和  $\text{Ar}_3$  中至少一个是含至少一个选自 4—22 个碳原子的烷基、烷氧基或烷基硫基团，6—60 个碳原子的芳基和芳氧基基团，以及 4—6 个碳原子的杂环化合物基团的取代基的亚芳基或杂环化合物基团。



式中  $\text{Ar}_4$ 、 $\text{Ar}_5$  和  $\text{Ar}_6$  是互不相同的、每个以共轭键连接到亚乙烯基团上的亚芳基基团或二价杂环化合物基团，并且  $\text{Ar}_4$ 、 $\text{Ar}_5$  和  $\text{Ar}_6$  中至少一个是含至少一个选自 4—22 个碳原子的烷基、烷氧基或烷基硫基团，6—60 个碳原子的芳基和芳氧基基团以及 4—6 个碳原子的杂环化合物基团的取代基的亚芳基或杂环化合物基团。

这些基团中优选的是亚苯基、取代亚苯基、亚联苯基、取代亚联苯基、萘二基、取代萘二基、蒽-9, 10-二基、取代蒽-9, 10-二基、吡啶-2, 5-二基、取代吡啶-2, 5-二基、亚噻吩基以及取代亚噻吩基基团。亚苯基、亚联苯基、萘二基、吡啶-2, 5-二基以及亚噻吩基基团是更优选的。

对于取代基来说，具有 1—20 个碳原子的烷基基团的实例包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、癸基和月桂基，而甲基、乙基、戊基、己基、庚基和辛基是优选的。具有 1—20 个碳

原子的烷氧基基团的实例包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、癸氧基和月桂氧基，而甲氧基、乙氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基和辛氧基是优选的。烷硫基基团的实例包括甲硫基、乙硫基、丙硫基、丁硫基、戊硫基、己硫基、庚硫基、辛硫基、癸硫基和月桂硫基，而甲硫基、乙硫基、戊硫基、己硫基、庚硫基和辛硫基是优选的。芳基基团的实例包括苯基、4-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)烷氧基苯基烷基苯基(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>指碳原子数为1-12)、4-(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)、1-萘基和2-萘基。苯氧基是一种典型的芳氧基基团。杂环化合物基团的实例是2-噻吩基、2-吡咯基、2-咪唑基和2-、3-、或4-吡啶基。

如果包含选自上述重复单元的共轭聚合物形成的薄膜的吸收光谱峰波长与其荧光光谱峰波长之间有至少120纳米的差值的话，那么这样的共轭聚合物是具有高荧光量子产率的发光材料。

在包含选自上述重复单元的共轭聚合物中，那些含0.01-40(摩尔)%光吸收边能量是最低的重复单元的共聚物是更优选的。在这些重复单元中，最好选择那些各自构成的均聚物的光吸收边能量间差值至少为0.05电子伏特的重复单元，因为这样的重复单元能形成具有很高荧光量子产率的发生材料。为此，必须选择至少两种不同类型化学结构的重复单元。

更优选的是，Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>和Ar<sub>3</sub>选自不同的化学结构。光吸收边能量差值至少为0.05电子伏特的重复单元，当Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>和Ar<sub>3</sub>具有取代基，其中至少一个取代基是烷氧基基团、烷硫基基团、芳氧基基团或至少4个碳原子的杂环化合物基团；或者Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>、Ar<sub>3</sub>中一个或两个基团是选自杂环化合物基团。

对于含Ar<sub>4</sub>、Ar<sub>5</sub>和Ar<sub>6</sub>的重复单元来说，重复单元中Ar<sub>4</sub>、Ar<sub>5</sub>和Ar<sub>6</sub>是互不相同的，并且当其具有取代基时，其中至少一个取代基是烷氧基基团、烷硫基基团、芳氧基基团或至少4个碳原子的杂环化合物基团；或者Ar<sub>4</sub>和Ar<sub>6</sub>中一个是杂环化合物基团，这样可以形成具有高荧光量子产率的共轭聚合物。

要指出的是，共轭聚合物可以是无规、嵌段或接枝共聚物或者也

可以是具有介于这几种中间结构的聚合物例如有部分嵌段结构的无规共聚物。从获得具有高荧光量子产率共聚物的观点来说，有部分嵌段结构的无规共聚物以及嵌段或接枝共聚物优于完全无规共聚物。

用作根据本发明的高分子荧光材料的优选溶剂是氯仿、二氯甲烷、二氯乙烷、四氢呋喃、甲苯、二甲苯等。虽然高分子荧光材料的溶解度取决于高分子荧光材料的结构和分子量，但通常在这些溶剂中的溶解度为至少 0.1(重量)%。为了获得具有良好成膜性能(如溶剂中溶解度)的聚合物，以  $Ar_1$ 、 $Ar_2$  和  $Ar_3$  相组合或以  $Ar_4$ 、 $Ar_5$  和  $Ar_6$  相组合之中，其中至少一个是核上被至少一个选自含 4—22 个碳原子的烷基、烷氧基和烷硫基基团、含 6—60 个碳原子的芳基和芳氧基基团以及含 4—60 个碳原子的杂环化合物基团的取代基取代的芳基或杂环化合物基团是优选的。

这些取代基举例说明如下：具有 4—22 个碳原子的烷基基团的实例包括丁基、戊基、己基、庚基、辛基、癸基和月桂基等，而戊基、己基、庚基和辛基是优选的。具有 4—22 个碳原子的烷氧基基团的实例包括丁氧基、戊氧基、己氧基、庚氧基、辛氧基、癸氧基和月桂氧基等，而戊氧基、己氧基、庚氧基和辛氧基是优选的。烷硫基基团的实例包括丁硫基、戊硫基、己硫基、庚硫基、辛硫基、癸硫基和月桂硫基等，而戊硫基、己硫基、庚硫基和辛硫基是优选的。芳基基团的实例包括苯基、4-( $C_1-C_{12}$ )烷氧基苯基 ( $C_1-C_{12}$  指碳原子数为 1—12)、4-( $C_1-C_{12}$ )烷基苯基、1-萘基和 2-萘基等。苯氧基是典型的芳氧基基团。杂环化合物基团的实例是 2-噻吩基、2-吡咯基、2-呋喃基和 2-、3-或 4-吡啶基。

从这些重复单元来说，最好选择那些各自构成的均聚物的光吸收边能量间差值至少为 0.05 电子伏特的重复单元。再从获得具有高溶解度的共聚物来说，在含有带这些取代基的重复单元的聚合物中，这些重复单元的含量应优选为 5—100(摩尔)%，更优选为 15—100(摩尔)%。

对本发明聚合物的聚合度没有作特别的限制，可随重复单元结构

的类型和比例而不同。从成膜性能来说，重复单元结构总数优选为 3—10000，更优选为 3—3000，最优选为 4—2000。

对于制造有机 EL 器件来说，当采用上述有机溶剂可溶的聚合物的溶液来制膜时，只需简单地进行溶液涂布和干燥以除去溶剂。甚至当聚合物与后面所述的电荷输运性材料相混合时，也可采用同样的成膜步骤，这对于器件的制造是很有利的。

本发明的典型共聚物是亚芳基亚乙烯基共聚物，对它们的合成方法没有特别的限制。例如，可采用与特开平 1-254734 和 1-79217 中所述方法相似的方法合成共聚物，更具体地说，一种例证性方法是使两种或多种相应的双(甲基卤)化合物，如 2, 5-二乙基-对-二溴甲基苯、2, 5-二庚氧基-对-二溴甲基苯和对-二溴甲基苯在叔丁氧基钾存在下，在二甲基/叔丁醇混合物中进行脱卤化氢共聚合的方法。采用这一方法通常聚合成无规共聚物，但利用低聚物也能聚合成嵌段共聚物。

也可利用 Wittig 反应来合成，该反应中相应的双(甲基卤)化合物例如 2, 5-二乙基-对-二溴甲基苯和 2, 5-二庚氧基-对-二溴甲基苯与三苯基磷在 N, N-二甲基甲酰胺溶剂中反应而合成磷盐，该磷盐与相应的二醛化合物例如对苯二甲醛在乙醇锂存在下于如乙醇中聚合。为了形成共聚物，可采用两种或两种以上二磷盐和/或两种或两种以上二醛化合物进行反应。另一个例证性方法是分解铍盐方法，该法中，相应的铍盐是在碱存在下聚合的，接着经脱铍盐处理。当这些聚合物用作有机 EL 器件中的发光材料时，由于材料的发光特性取决于材料的纯度，因此这些聚合物优选要在合成后用再沉淀法或色谱分离法进行提纯。

对于由根据本发明的上述发光材料制得的有机 EL 器件的结构来说，只要把上述聚合物制成的发光材料配置在一对电极(其中至少一个电极是透明的或是半透明的)间的发光层中，就没有特别限制，任何众所周知的结构都可采用。例证性结构是由上述高分子荧光材料制的或由上述高分子荧光材料与电荷输运性材料(包括电子输运性材料和空穴输运性材料)混合物制的发光层夹在一对电极之间的夹层结构。也可

采用包含电子输运性材料的电子输运层夹在发光层与电子注入电极之间和/或包含空穴输运性材料的空穴输运层夹在发光层与空穴注入电极之间的夹层结构。

发光层和电荷输运层无论呈单层还是呈两层或两层以上的复合层都包括在本发明范围之内。此外，对发光层来说，还可采用除高分子荧光材料外的其它发光材料的混合物料。也可由上述高分子荧光材料和/或电荷输运性材料分散在聚合物中来形成发光层。

与本发明聚合物一起使用的电荷输运性材料即电子输运性材料和空穴输运性材料可选自众所周知的材料，而不受特别的限制。例证性的空穴输运性材料包括吡啶啉衍生物、芳基胺衍生物、反-二苯乙烯衍生物和三苯基二胺衍生物；例证性的电子输运性材料包括噻二唑衍生物、蒽醌二甲烷及其衍生物、苯醌及其衍生物、萘醌及其衍生物、蒹醌及其衍生物、四氯基蒽醌二甲烷及其衍生物、茚酮衍生物、二苯基二氯基乙烯及其衍生物、二苯酚合苯醌衍生物以及 8-羟基喹啉的金属配合物及其衍生物。

关于适用的电荷输运性材料在例如特开昭 63-70257、63-175860、特开平 2-135359、2-135361、2-209988、3-37992 和 3-152184 中有详细的说明。优选的空穴输运性材料是三苯基二胺衍生物，优选的电子输运性材料包括噻二唑衍生物、苯醌及其衍生物、蒽醌及其衍生物和 8-羟基喹啉金属配合物及其衍生物。特别优选的空穴输运性材料是 4, 4'-双(N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基)联苯，特别优选的电子输运性材料是 2-(4-联苯基)-5-(4-叔-丁基苯基)-1, 3, 4-噻二唑、苯醌、蒽醌和三(8-羟基喹啉)铝。在这两类化合物中，或者采用电子输运性化合物和空穴输运性化合物中的一类化合物，或者两类化合物同时采用，每类化合物都可以单一化合物使用，或以两种或两种以上化合物的混合物使用。

在发光层与电极之间配置有机材料的电荷注入层时，可采用上述任何电荷输运性材料来形成有机电荷注入层。当发光层含有电荷输运性材料与发光材料的混合物时，电荷输运性材料的用量视所用具体化

合物的类型和其它因素而不同，但用量范围可在保证成膜性能和不损害发光特性的前提下加以确定。一般来说，电荷输运性材料的用量为发光材料的 1—40(重量)%，优选为 2—30(重量)%。

可与根据本发明的高分子荧光材料混合使用的发光材料可选自众所周知的发光材料，例如萘衍生物、蒽及其衍生物、菲及其衍生物、聚甲炔染料、咕吨染料、香豆素染料、花菁染料、8-羟基喹啉金属配合物及其衍生物、芳族胺、四苯基环戊二烯及其衍生物、四苯基丁二烯及其衍生物。具体说，例如特开昭 57-51781 和 59-194393 公开的可选用的材料。

将包含作为发光材料的上述聚合物或将含该聚合物和电荷输运性材料的发光层成形在电极上。该发光层可通过各种涂布方法如旋涂、流延、浸涂、刮涂和辊涂法，以上述材料的溶液、混合溶液或熔体涂布而成。优选的是，发光层通过各种涂布方法如旋涂、流延、浸涂、刮涂和辊涂法，以上述材料的溶液或混合溶液涂布而成。

在采用共轭聚合物荧光材料的场合，发光层的厚度为 0.5 纳米—10 微米，优选为 1 纳米—1 微米。为了增加电流密度以提高发光效率，发光层的厚度优选为 10—500 纳米。当薄膜是通过涂布方法形成时，该涂层应在真空中或在惰性气氛中，于 30—200℃，更优选 60—100℃ 下加热干燥以除去溶剂。当必须进行加热干燥步骤时，最好在发光层与电极之间形成一层如下所述的无机电荷注入层。

本发明的有机 EL 器件至少包括一层无机绝缘性电子注入输运层(而优选为无机绝缘性电子注入输运层和无机空穴注入输运层)作为无机电荷注入层而夹在发光层与一对电极之间。这些电荷注入层能使电荷有效地注入发光层，以产生所要求的发光强度。

无机绝缘性电子注入输运层是由第一组分、第二组分和第三组分(稳定剂)三种组分构成的。利用这种电子注入输运层就不需形成具有电子注入功能的特定电极而可采用具有较高稳定性和良好导电率的金属电极，从而又提高了无机绝缘性电子注入输运层的电子注入和输运效率，并延长了该器件的使用寿命。



无机绝缘性电子注入输运层含至少一种选自氧化锂( $\text{Li}_2\text{O}$ )、氧化铷( $\text{Rb}_2\text{O}$ )、氧化钾( $\text{K}_2\text{O}$ )、氧化钠( $\text{Na}_2\text{O}$ )及氧化铯( $\text{Cs}_2\text{O}$ )的氧化物的第一组分。这些氧化物可以单独使用或以两种或两种以上氧化物的混合物使用。该混合物中各氧化物的混合比是任意的。这些氧化物中，氧化锂( $\text{Li}_2\text{O}$ )是最优选的，其余依次为氧化铷( $\text{Rb}_2\text{O}$ )、氧化钾( $\text{K}_2\text{O}$ )和氧化钠( $\text{Na}_2\text{O}$ )。当这些氧化物以混合物形态使用时，该混合物优选含至少 40(摩尔)%，而特别优选的是含至少 50(摩尔)%氧化锂和氧化铷。

无机绝缘性电子注入输运层含至少一种选自氧化锶( $\text{SrO}$ )、氧化镁( $\text{MgO}$ )及氧化钙( $\text{CaO}$ )的氧化物的第二组分。这些氧化物可以单独使用或以两种或两种以上氧化物的混合物使用。该混合物中各氧化物的混合比是任意的。这些氧化物中，氧化锶( $\text{SrO}$ )是最优选的，其次是氧化镁( $\text{MgO}$ )，第三是氧化钙( $\text{CaO}$ )。当这些氧化物以混合物形态使用时，该混合物优选含至少 40(摩尔)%氧化锶。

无机绝缘性电子注入输运层含氧化硅( $\text{SiO}_2$ )和/或氧化锗( $\text{GeO}_2$ )的第三组分即稳定剂。可以使用其中一种氧化物或者使用氧化硅与氧化锗的混合物，该混合物中氧化硅与氧化锗的混合比是任意的。

这些氧化物的组成通常符合化学计量组成，但也可或多或少地偏离化学计量组成。

根据本发明的无机绝缘性电子注入输运层的各个组分的优选含量如下(折算为  $\text{SrO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ )：

第一组分：5—95(摩尔)%，更优选 50—90(摩尔)%(以各组分总量计)，

第二组分：5—95(摩尔)%，更优选 50—90(摩尔)%(以各组分总量计)，和

第三组分：0.5—20(摩尔)%，更优选 5—10(摩尔)%(以各组分总量计)，

各组分分别按  $\text{SrO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Rb}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{Cs}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2$  和  $\text{GeO}_2$  计算。

对无机绝缘性电子注入输运层的厚度没有特别要求，但优选的是

约 0.1—2 纳米，特别优选为 0.3—0.8 纳米。

无机绝缘性电子注入输运层可通过各种物理和化学成膜方法，如真空溅镀法和电子束 (EB) 蒸气淀积法来形成，其中真空溅镀法是优选的。

如果通过真空溅镀法来形成无机绝缘性电子注入层的话，则溅镀过程中的气体压力优选为 0.1—1 帕。真空溅镀用气体可以是通常用于常规真空溅镀设备的惰性气体如氩 (Ar)、氖 (Ne)、氙 (Xe) 或氪 (Kr)。或者根据需要，也可采用氮 ( $N_2$ ) 气。真空溅镀气氛可以是含 1—99% 氧气的上述气体混合物。以上述氧化物作为靶，可进行单源溅镀或多源溅镀。靶常常是含主要成分、辅助成分和添加剂的混合靶，淀积膜组成中的氧含量大体上等于或稍低于靶中的氧含量。

所用真空溅镀法可以是采用 RF 电源的高频溅镀法或 DC 溅镀法，而 RF 溅镀是优选的。对 RF 溅镀来说，真空溅镀设备的功率优选为 0.1—10 瓦/厘米<sup>2</sup>，淀积速率优选为 0.1—50 纳米/分钟，特别优选为 1—10 纳米/分钟。

值得指出的是，在淀积无机电子注入输运层时，有机层等可能会被灰化，因此而受损。在这种情况下，无机电子注入输运层应分两层分别进行淀积，这就是说，先在无氧的情况下淀积一较薄的镀层，然后在氧存在下淀积一较厚的镀层。在无氧情况下形成的镀层的厚度最好是整层厚度的约 1/5—约 4/5，无氧情况下淀积的贫氧层中氧含量最好调整至正常氧含量的约 60—90%。作为在氧存在下淀积成的氧化层中的氧化物，其组成符合化学计量关系，但也可有某些偏离。因此，贫氧层与氧化层之间氧含量的差别优选为至少 10%，特别优选为至少 20%，氧含量也可在上述范围内连续变化。

淀积成膜过程中，基体温度为从室温 (25℃) 至约 150℃。

本发明优选实施方案中提供的无机绝缘性空穴注入输运层是以硅氧化物和/或锗氧化物为主要成分的。

硅、锗氧化物的平均组成以下式表示：



式中  $0 \leq x \leq 1$ ,  $1.7 \leq y \leq 1.99$  (按 Rutherford 反向散射法测定)。

通过将作为无机绝缘性空穴注入输运层主要成分的氧化物组成调整到上述组成范围, 可使空穴高效地从空穴注入电极注入到发光层侧的有机层中, 此外, 还能抑制电子从有机层向空穴注入电极的迁移, 并确保空穴与电子在发光层中有效复合。此外, 由于空穴注入输运层的作用是空穴的注入、输运, 所以施加反向偏压使之不产生光发射。本发明的有机 EL 器件兼有无机材料和有机材料的优点, 因而能有效地用于要求产生高发光亮度的时间分割驱动模式 (time-division drive mode) 的显示中。本发明的有机 EL 器件产生的发光亮度与具有有机空穴注入层的先有技术器件产生的发光亮度相当。由于具有较高的耐热性和耐候性, 本发明的有机 EL 器件的使用寿命比先有技术器件为长, 而且很少发生泄漏和暗点现象。由于没有采用价格较高的有机材料, 而是采用价格较低的容易得到的无机材料, 因而具有容易制造和制造成本低的优点。

代表氧含量的字母  $y$  为  $1.7-1.99$ , 如果  $y$  超出这一范围, 会降低空穴注入能力, 从而导致发光亮度降低。 $y$  优选为  $1.85-1.98$ 。

无机绝缘性空穴注入输运层可以是一种主要含氧化硅、氧化锗或氧化硅与氧化锗的混合物的薄膜。代表锗与硅之比率的字母  $x$  为  $0-1$ , 优选的  $x$  至多为  $0.4$ , 更优选至多为  $0.3$ , 特别优选至多为  $0.2$ 。

另一种情况,  $x$  优选为至少  $0.6$ , 更优选为至少  $0.7$ , 特别优选为至少  $0.8$ 。

上述氧含量是根据 Rutherford 反向散射测得的薄膜中氧含量的平均值。

除氧化物外, 空穴注入层还可含至多  $10(\text{at})\%$  如用作溅镀气体的 Ne、Ar、Kr 和 Xe 的杂质, 空穴注入层优选含约  $0.01-2(\text{wt})\%$ , 更优选  $0.05-1.5(\text{wt})\%$  的 Ne、Ar、Kr 和 Xe。空穴注入层中可只含一种这类杂质元素, 或含两种或两种以上这类元素的混合物, 混合物中各杂质元素的比例是任意的。

所述这些元素是用作溅镀气体的, 因而在镀层形成时会混入无机

绝缘性空穴注入输运层中，如果杂质元素含量过高，该层的俘获能力会明显下降，因而就得不到所希望的性能。

用于成膜的溅镀气体的用量由镀膜气压、溅镀气体与氧的流量比率、淀积速率以及其它因素，特别是镀膜气压所决定。为了将镀膜中溅镀气体的含量控制在上述范围内，最好实施高真空镀膜，具体说在 1 帕或 1 帕以下，特别优选在 0.1—1 帕的真空下镀膜。

只要整个空穴注入层具有上述平均的组成，而不需要空穴注入层具有均匀的组成，在空穴注入层的厚度方向具有浓度梯度的层结构也是符合要求的。对于这种情况来说，空穴注入层在与有机层（即发光层）的界面上优选为贫氧的。

无机绝缘性空穴注入输运层通常是非晶形的。

对无机绝缘性空穴注入输运层的厚度没有特别的限制，但适宜的厚度为约 0.05 纳米—约 10 纳米，更优选约 0.1 纳米—约 5 纳米，特别优选为约 1—约 5 纳米或约 0.5—约 3 纳米。当空穴注入层的厚度超出这一范围时，空穴注入量就会不够。

制备无机绝缘性空穴注入输运层的方法包括各种物理和化学成膜法，如真空溅镀和电子束 (EB) 蒸气淀积法来形成，其中真空溅镀法是优选的。

如果通过真空溅镀法来形成无机绝缘性空穴注入输运层的话，则溅镀的气体压力优选为 0.1—1 帕。真空溅镀用气体可以是通常用于常规真空溅镀设备的任何惰性气体如 Ar、Ne、Xe 和 Kr。或者根据需要，也可采用氮 ( $N_2$ ) 气。在与 1—99% 氧 ( $O_2$ ) 气相混合的溅镀气体气氛中可进行反应性真空溅镀，本法所用的靶是上述一种氧化物或多种氧化物，可以进行单源溅镀或多源溅镀。

溅镀法可以是采用 RF 电源的高频溅镀法或是 DC 溅镀法，而 RF 溅镀是优选的。对于 RF 溅镀来说，溅镀设备的功率优选为约 0.1—约 10 瓦/厘米<sup>2</sup>，淀积速率优选为约 0.5—约 10 纳米/分钟，特别优选为约 1—约 5 纳米/厘米<sup>2</sup>。在淀积成膜过程中，基体保持在室温 (25℃) 至约 150℃。

反应性溅镀也是符合要求的。当要掺入氮时，反应性气体可以是  $N_2$ 、 $NH_3$ 、 $NO$ 、 $NO_2$ 、 $N_2O$  等；当要掺入碳时，反应性气体可以是  $CH_4$ 、 $C_2H_2$ 、 $CO$  等。这些反应性气体可以单独使用或以两种或两种以上气体的混合物使用。

通过配置无机空穴注入层和无机电子注入层，本发明的有机 EL 器件具有较高的耐热性和耐候性，因而有较长的使用寿命。而且由于没有采用价格较高的有机材料，而是采用了价格低廉、容易得到的无机材料，因而具有易制造和制造成本低的优点。此外，本发明还改善了与无机材料电极的连接，而这种连接正是先有技术的一个难题。因此，可抑制漏电现象和暗点现象的发生。

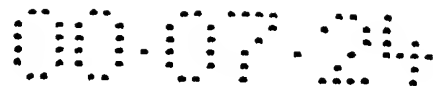
在本发明有机 EL 器件中，也可采用有机材料的空穴注入输运层来代替无机空穴注入输运层，在这种实施方案中，当形成发光层需要热聚合步骤时，由于加热，在高温一侧可达到  $300^\circ C$ ，所以处在发光层下面的该层应选用无机电子注入输运层。

对于有机空穴注入输运层来说，采用下列空穴注入输运性材料是优选的。

空穴注入输运性化合物最好选自具有强荧光性的胺衍生物，例如空穴输运性的三苯基二胺衍生物，苯乙烯胺衍生物以及含芳稠环的胺衍生物。

作为空穴注入输运性化合物，可采用的各种有机化合物有例如特开昭 63-295695、特开平 2-191694、3-792、5-234681、5-239455、5-299174、7-126225、7-126226 和 8-100172 以及欧洲专利 EP 0650955A1 中公开的各种有机化合物，例证性化合物有四芳基联苯胺化合物（三芳基二胺或三苯基二胺：TPD）、芳族叔胺、脞衍生物、卞唑衍生物、三唑衍生物、咪唑衍生物、含氨基基团的噁二唑衍生物以及聚噻吩。这些化合物可以单独使用或以两种或两种以上化合物的混合物使用。当使用两种或两种以上化合物时，可分别单独淀积成层或以混合物淀积成层。

如果空穴注入输运层成形在需要热聚合步骤成形的发光层下面的



话，那么该空穴注入输运层必须是耐热的。在这种情况下优选的空穴注入输运性化合物的玻璃化转变温度至少为  $200^{\circ}\text{C}$ ，更优选至少  $300^{\circ}\text{C}$ ，最优选至少  $350^{\circ}\text{C}$ 。

对有机空穴注入输运层和有机电子注入输运层的厚度没有特别的限制，厚度随具体的成形技术有所不同。一般来说，厚度的优选范围为约 5 纳米—约 500 纳米、特别优选为约 10 纳米—约 300 纳米。当空穴或电子注入输运层分为注入层和输运层时，注入层厚度优选为至少 1 纳米，输运层厚度优选为至少 1 纳米。注入层和输运层的厚度上限通常分别为约 500 纳米。

在成形有机空穴注入输运层和有机电子注入输运层时，因为要获得均匀的薄膜，采用真空蒸镀法是优选的。在采用真空蒸镀的情况下，可得到非晶形的或是晶粒粒度小于 0.2 微米的均匀薄膜。如果粒度大于 0.2 微米，会使发光不均匀，并且由于空穴或电子注入效率大为降低而必须提高驱动电压。

对真空蒸镀的条件没有特别的规定，但真空度为  $10^{-4}$  帕或更低、淀积成膜速率为约 0.01—1 纳米/秒是优选的。由于在真空中连续成膜可避免杂质吸附在层间界面上，所以最好是在真空中连续成形，从而确保获得较好的性能。此外，还可降低器件的驱动电压并抑制暗点的发生和发展。

对于通过真空蒸镀法形成各层的实施方案来说，在要求一层中含两种或两种以上化合物的场合，可分别控制含有化合物的各舟形蒸发皿的温度而实现共淀积。

此外，为了防止有机层和电极被氧化，最好在器件上设置密封板，为了防止湿气的进入，通过粘合性树脂层使密封板与基体粘接而密封。作为密封气体或填充气体，惰性气体如氩、氦和氖是优选的，填充气体中的水含量优选低于 100ppm，更优选低于 10ppm，特别优选低于 1ppm。水含量的下限虽没有特别的规定，但通常为约 0.1ppm。

作为密封板的材料选自透明或半透明平板状材料如玻璃、石英和树脂，而玻璃是特别优选的。从经济上考虑，碱玻璃是优选的，但其

它成分的玻璃如钠钙玻璃、铅碱玻璃、硼硅酸盐玻璃、铝硅酸盐玻璃和石英玻璃也是可采用的，其中未经表面处理的钠玻璃是价廉而适用的。金属板和塑料板也可用作密封板。

采用调整垫来调整高度，可使密封板在层结构中保持所要求的高度。该调整垫可由树脂珠粒、石英珠粒、玻璃珠粒和玻璃纤维制成，而玻璃珠粒是特别优选的。通常，调整垫是由具有窄粒径分布的、但形状不受特别限定，即不会妨碍调整垫功能的各种形状的微粒制成的。优选的微粒粒径(等当圆直径)为约 1—20 微米，更优选约 1—10 微米，最优选为约 2—8 微米。这种粒径的微粒优选的长度为小于约 100 微米，对长度的下限没有特别限制，但通常等于或大于直径。

当采用凹形密封板时，既可采用调整垫，也可不采用调整垫。当采用调整垫时，调整垫中珠粒粒径优选在上述范围内，特别优选的是 2—8 微米。

调整垫中珠粒可以是预先与密封粘合剂混合的，或是在粘合时与密封粘合剂相混合。珠粒在密封粘合剂中的含量优选为 0.01—30(重量)%，更优选为 0.1—5(重量)%。

能保持稳定的粘合强度和气密性的任何粘合剂都可采用，但阳离子型 UV 固化的环氧树脂粘合剂是优选的。

承载有机 EL 结构的基体可选自例如玻璃、石英的非晶形基体以及硅(Si)、砷化镓(GaAs)、硒化锌(ZnSe)、硫化锌(ZnS)、磷化镓(GaP)和磷化铟(InP)的结晶形基体。根据需要，在结晶形基体上可形成结晶材料、非晶形材料或金属的缓冲层。包括钼(Mo)、铝(Al)、铂(Pt)、铱(Ir)、金(Au)和钯(Pd)在内的金属基体也是可采用的。其中玻璃基体是优选的。在基体配置在光出射侧的情况下，基体应优选具有上述电极那样的光透射率。

可将本发明的许多器件排列成一平面，当呈平面排列的各个器件的发光颜色不同时，就可得到彩色显示器。

基体还可设有滤色膜、含荧光材料的颜色变换膜或控制光发射颜色的介质反射膜。



本发明所用的滤色膜可以是用在液晶显示器等中的滤色片。滤色片的性能可根据有机 EL 器件的光发射来调整,以使滤色片滤色效率和色纯度最优化。

如果采用能阻断那些可被 EL 器件材料和荧光变换层吸收的外来短波长光的滤色片的话,那么就可提高器件的耐光性和改善显示的对比度。

可以采用光学薄膜如多层介质膜来代替滤色片。

荧光变换滤光膜是通过吸收场致发光并使膜中荧光材料发光而变换光发射的颜色的,该滤光膜是由粘合剂、荧光材料和光吸收材料三种成分组成的。

所用的荧光材料基本上具有高荧光量子产率并在 EL 波长区域具有理想的强吸收。实际上,激光染料是适用的,绕丹宁化合物、茚化合物、菁化合物、酞菁化合物(包括亚酞菁类)、萘二甲酰亚胺化合物、稠环烃化合物、稠杂环化合物、苯乙烯基化合物和香豆素化合物也是可采用的。

粘合剂可选自不会发生荧光消光的材料,优选的是那些在光刻或印刷技术中能产生精细图形的材料。在基体上形成有与空穴注入电极相邻接的荧光变换滤光膜的情况下,那些在空穴注入电极(如 ITO 或 IZO)淀积过程中不会受损的材料是优选的。

在荧光材料的光吸收不足时,可使用光吸收材料,如没有必要时可省去。光吸收材料也可选自不会使荧光材料发生荧光消光的那些材料。

本发明的有机 EL 器件通常是直流驱动型或脉冲驱动型,但也可以是交流驱动型。外加电压一般是约 2—30 伏。

如图 1 所示,本发明的有机 EL 器件具有依次为:基体 1/空穴注入电极 2/发光层 4/无机绝缘性电子注入层 5/负电极(或电子注入电极)6 的叠层结构。如图 2 所示,该器件可具有依次为:基体 1/空穴注入电极 2/无机绝缘性空穴注入输运层 3/发光层 4/无机绝缘性电子注入层 5/负电极(或电子注入电极)6 的叠层结构。此外,无机绝缘性空



穴注入层还可使用有机材料空穴注入层代替，各层的叠层次序还可以反过来，即可采用叠层次序与上述相反的叠层结构。在这些结构中，可根据所需显示器的技术要求和制造程序作出适当选择。在图 1 和图 2 的结构中，器件的驱动电源 E 连接在空穴注入电极 2 与负电极(电子注入电极)6 之间。

本发明器件可以是具有电极层/无机层(无机绝缘性空穴注入层或无机绝缘性电子注入层)和发光层/电极层/无机层和发光层/电极层/无机层和发光层/电极层……的多级结构。这种多级结构有助于调整发光颜色的色调和实现多色发光。

本发明的有机 EL 器件适用作显示器、用于写入/读出存储元件的光学传感器、光通讯传输线中继器、光耦合器以及其它光学器件。

#### 实施例

##### 实施例 1

用中性洗涤剂将 Corning Glass Works 制造的品名为 7059 玻璃基体洗净。

通过以 ITO 氧化物为靶的 RF 磁控真空溅镀，在 250℃ 下在基体上形成厚度为 200 纳米的 ITO 空穴注入电极层。

载有 ITO 电极的表面以 UV/O<sub>3</sub> 清洗后，用夹具将基体固紧以供旋涂。

将浓度为每 10—25 克甲醇中含 1 克聚合物的 PPV 前体的甲醇溶液旋涂在已淀积了无机绝缘性空穴注入层的基体上，即将聚合物溶液涂敷在整个基体表面上，然后在保持基体上表面水平的同时使基体以 5000 转/分钟的转速旋转实施旋涂。

载有聚合物前体层的基体在 300℃ 真空箱内加热 12 小时，这种热处理使聚合物前体转变为 PPV。制得的 PPV 膜的厚度为 100—300 纳米。

将基体转移至真空溅镀室内，并将溅镀室抽真空至  $1 \times 10^{-4}$  帕或低于  $1 \times 10^{-4}$  帕。

采用由氧化锶(SrO)、氧化锂(Li<sub>2</sub>O)和氧化硅(SiO<sub>2</sub>)混合而成的、

它们的组成为(以各组成总量计):

80(摩尔)%SrO,

10(摩尔)%Li<sub>2</sub>O 和

10(摩尔)%SiO<sub>2</sub>

的靶化合物, 在基体上淀积厚度为 0.8 纳米的无机电子注入输运层。淀积的条件包括基体温度为 25℃, 溅镀气体为 Ar, 淀积速率为 1 纳米/分钟, 操作压力 0.5 帕以及输入功率为 5 瓦/厘米<sup>2</sup>。无机电子注入输运层的淀积操作是分步进行的, 即首先以 100 SCCM 的 100%Ar 作为溅镀气体淀积 0.4 纳米厚, 然后以 100 SCCM Ar/O<sub>2</sub>(1/1)混合气作为溅镀气体淀积 0.4 纳米厚。

在保持真空条件下, 向无机电子注入输运层蒸发厚度为 200 纳米的铝以形成负电极。最后用玻璃密封罩封装基体及叠层结构, 从而制得玻璃封装的有机 EL 器件。对照器件的结构中, 没有形成无机电子注入层, 而将负电极形成在发光层上。

在空气中, 在制得的有机 EL 器件的两端施加电场时, 该器件呈现二极管的特性, 当 ITO 侧偏置电压为正, 铝电极侧偏置电压为负时, 电流随电压升高而增加, 在普通的房间内就能观察到清晰的光发射。

制得的有机 EL 器件在 10 毫安/厘米<sup>2</sup>恒电流密度下就可被驱动, 对照器件只有 100 坎德拉/米<sup>2</sup>的光亮度, 而本发明器件产生 500 坎德拉/米<sup>2</sup>的光亮度, 亮度半衰期是对照器件的五倍以上。

### 实施例 2

按实施例 1, 将无机绝缘性电子注入输运层的主要成分、辅助成分和稳定剂分别由 SrO 改换成 MgO、CaO 或它们的混合物、由 Li<sub>2</sub>O 改换成 K<sub>2</sub>O、Rb<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、Cs<sub>2</sub>O 或它们的混合物和由 SiO<sub>2</sub> 改换成 GeO<sub>2</sub> 或 SiO<sub>2</sub> 与 GeO<sub>2</sub> 的混合物, 分别得到与实施例 1 大体相同的结果。当形成负极的材料由 Al 改换成 Ag、In、Ti、Cu、Ag、Mo、W、Pt、Pd、Ni 或它们的合金时, 也得到与实施例 1 相同的结果。

### 实施例 3

按实施例 1, 载有 ITO 电极的表面以 UV/O<sub>3</sub> 清洗后, 用夹具将基体

紧固在已抽至  $1 \times 10^{-4}$  帕或低于  $1 \times 10^{-4}$  帕的真空蒸发室内。

采用  $\text{SiO}_2$  靶在基体上淀积 2 纳米厚的无机绝缘性空穴注入层，使用的溅镀气体是 Ar 与 5% $\text{O}_2$  的混合物。淀积条件包括基体温度为  $25^\circ\text{C}$ 、淀积速率为 1 纳米/分钟，操作压力为 0.5 帕及输入功率为 5 瓦/厘米<sup>2</sup>。于是淀积成成分为  $\text{SiO}_{1.9}$  的空穴注入层。

其后，按实施例 1 成形 PPV 膜并成形无机电子注入层、Al-Li(Li: 7(原子)%)膜和 Al 膜，于是制得有机 EL 器件。

制得的有机 EL 器件按实施例 1 进行评价，得到与实施例 1 大体相同的结果。

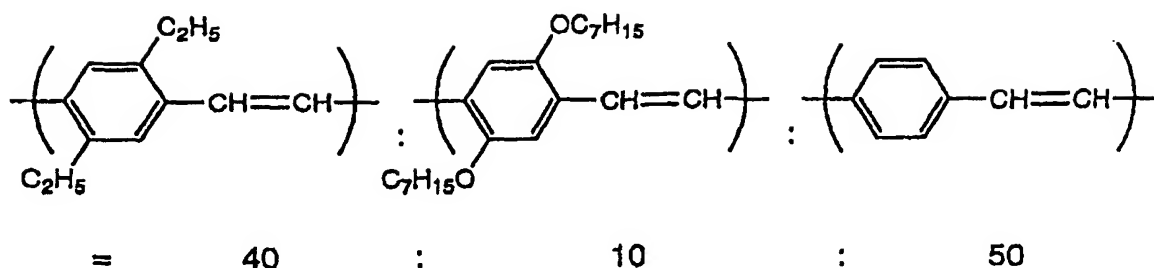
#### 实施例 4

按实施例 1—3 淀积无机绝缘性空穴注入输运层，但溅镀气体中  $\text{O}_2$  的流量和靶化合物要根据所需镀层组成而有所不同，以得到分别具有  $\text{SiO}_{1.7}$ 、 $\text{SiO}_{1.95}$ 、 $\text{GeO}_{1.96}$  和  $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_{1.92}$  组成的镀层，其它按实施例 1 操作来制备有机 EL 器件。制得的器件进行发光亮度和使用寿命试验，得到了大体上与实施例 1 相同的结果。

#### 实施例 5

##### 高分子荧光材料的合成

使 2, 5-二乙基-对-二溴甲基苯与三苯基膦在 N, N-二甲基甲酰胺溶剂中反应合成磷盐(A)，同样，使 2, 5-二庚氧基-对-二溴甲基苯与三苯基膦在 N, N-二甲基甲酰胺溶剂中反应合成磷盐(B)。将 4.1(重量)份的磷盐(A)、1.0(重量)份磷盐(B)和 0.8(重量)份对苯二甲醛溶解在乙醇中，然后用含 0.8(重量)份的乙醇锂的乙醇溶液滴加到磷盐和二醛的乙醇溶液中，在室温下进行聚合反应 3 小时。让反应混合物在室温下放置过夜，然后过滤析出的沉淀，用乙醇洗涤后，再将沉淀溶解在氯仿中，然后向氯仿溶液加入乙醇进行再沉淀，收集沉淀并在真空中干燥，制得 0.35(重量)份聚合物。该聚合物称为高分子荧光材料 1。高分子荧光材料 1 的重复单元以及按所加入的单体比率计算的各单元摩尔比如下所示：



该高分子荧光材料 1 的数均分子量为  $5.0 \times 10^3$  (以聚苯乙烯为标准)。关于该高分子荧光材料 1 的结构, 从它的红外吸收光谱确定有  $960\text{cm}^{-1}$  亚乙烯基吸收峰、 $1520\text{cm}^{-1}$  亚苯基吸收峰、 $1100\text{cm}^{-1}$  醚吸收峰和  $2860\text{cm}^{-1}$  烷基吸收峰。采用氘代氯仿为溶剂的  $^1\text{H-NMR}$  分析确定有亚苯基亚乙烯基基团中 H (接近  $6.5\text{--}8.0\text{ppm}$ )、庚氧基基团中  $-\text{OCH}_2-$  的 H (接近  $3.5\text{--}4.0\text{ppm}$ ) 和乙基基团中  $-\text{CH}_2-$  的 H (接近  $2.5\text{ppm}$ )。根据核磁共振峰强度比计算的重复单元摩尔比基本上与按加入的单体比率计算的数值相符合。

除采用 1(重量)%高分子荧光材料 1 的氯仿溶液成形 PPV 膜外, 其余按实施例 1—4 制造有机 EL 器件, 采用浸涂技术将荧光材料溶液涂布在基体上, 随后在  $80^\circ\text{C}$  下真空干燥 1 小时, 形成厚度为 50 纳米的发光层。

制成的有机 EL 器件按实施例 1 方法进行试验, 得到与实施例 1—4 相同的结果。

#### 效果

本文公开了同时兼有有机材料和无机材料两者优点的, 并具有效率高、使用寿命长和成本低特点的有机 EL 器件。

00.07.24

说明书附图

图 1

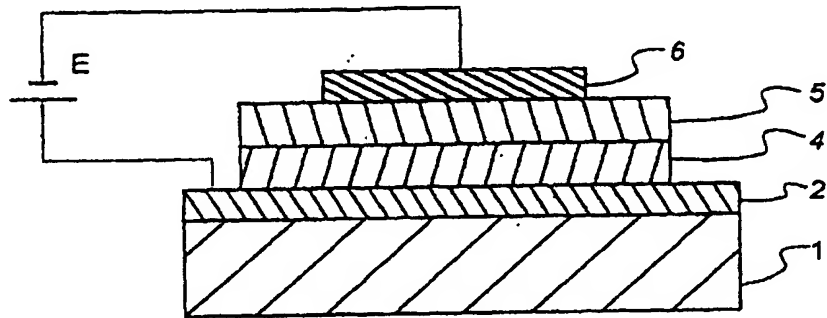


图 2

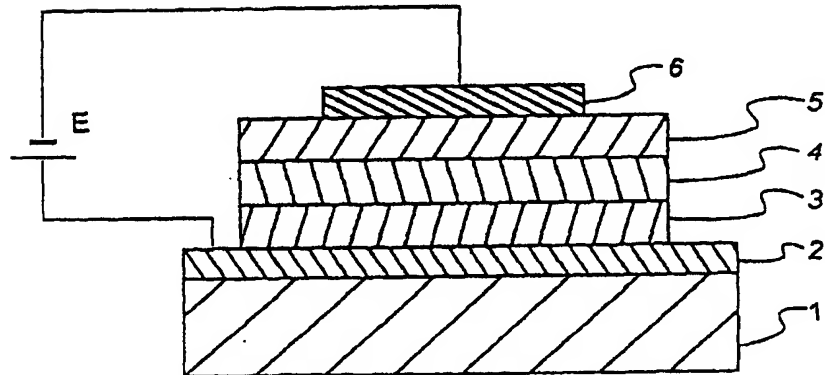


图 3

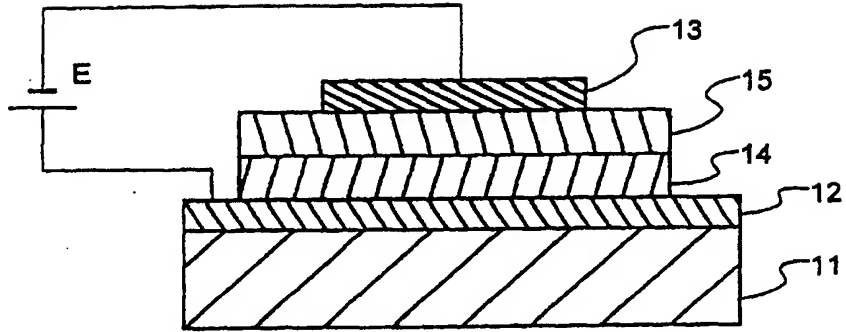


图 4

